



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО МЕТАЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ
КАТЕДРА „МЕТАЛУРГИЯ НА ЖЕЛЯЗОТО И МЕТАЛОЛЕЕНЕ”

инж. Петър Борисов Петров

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

ПОЛУПРОМИШЛЕНО ПОЛУЧАВАНЕ НА СИЛИКОМАНГАНВАНАДИЕВА ФЕРОСПЛАВ

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност
5.9 Металургия (Металургия на черните метали)

Научни ръководители: доц. д-р инж. Максим Маринов
 доц. д-р инж. Цветан Цанев

Научно жури: 1. доц. д-р инж. Борис Стефанов
 2. доц. д-р инж. Максим Маринов
 3. проф. д-тн инж. Цоло Рашев
 4. доц. д-р инж. Явор Лукарски
 5. доц. д-р инж. Любомир Анестиев

София, 2012

Дисертационният труд е написан на 100 страници и съдържа 47 фигури и 59 таблици. Цитирани са 120 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Металургия на желязото и металолееене”, състояло се на 20.02.2012 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 30.05.2012 г. от 14,00 часа в зала 431, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

УВОД

В условия на суровинно-енергийна криза се налага да се отделя особено внимание на дълбочинното извличане и най-ефективно използване на суровини и материали. Значителен дял в решаването на суровинният проблем се пада на химическата промишленост, която преработва огромни количества суровини и консумира голямо количество енергия. Комплексното преработване на суровините и оползотворяване на страничните и отпадни продукти са главните направления за съживяване на химическата промишленост в Република България.

Нашата страна не разполага със собствени ванадиеви находища. Голямо значение като суровинен източник на ванадий имат някои отпадни продукти. Към тях принадлежат отработените ванадиевооксидни катализатори за окисление на серен диоксид при производството на сярна киселина. Ванадиевият катализатор в процеса на работа се дезактивира и в последствие депонира. По този начин в страната са натрупани значителни количества отработен ванадиев катализатор. Същевременно той съдържа значително количество дефицитен ванадий.

Находището в района на село Оброчище (Варненска област) съдържа големи запаси от сравнително бедна карбонатна манганова руда. Възможностите за пирометалургична карботермична преработка на оброчишка манганова руда продължително време са обект на изследователски интерес. Известно е, че мангана и в частност ванадия в малки количества, повишават значително качеството на стоманите. Комплексните сплави намират все по-широко приложение в областта на металургията за откисляване, легиране, модифициране и десулфуриране. Значително по-ефективно е елементите да се получават в състава на комплексна феросплав, отколкото като отделни елементи. В този аспект интерес представлява изследване на възможността за съвместна редукция на агломерат получен от смеси на концентрат от оброчишка карбонатна манганова руда и дезактивиран ванадиев катализатор.

ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

Анализът на методите, прилагани за преработка на отработени ванадиеви катализатори и оброчишка манганова руда показва:

1. Термичното раздробяване и разрушаване на ванадиевия катализатор предизвикват дълбоки промени в структурата му, които затрудняват неговата регенерация.
2. Болшинството от известните методи за регенериране на отработени катализатори се свеждат до повторното им формуване с добавяне на свежа катализаторна маса.
3. Най-широко приложение са намерили комбинираните киселинни и алкални екстрационни методи, при които се получават разтвори от които е възможно непосредствено утаяване на продукти с високо съдържание на ванадий, но съществуват затруднения породени от недостатъчно изучения химизъм на ванадия в промишлени разтвори със сложен химичен състав.
4. Прилагането на йонообменни процеси дава възможност за преработка на отработени ванадиеви катализатори, но се реализира ниска степен на извличане на ванадия.

Въпреки множеството методи за преработка на ванадиевия катализатор, те са или скъпи, или трудоемки и недостатъчно ефективни. Това се потвърждава от депонираното огромно количество катализатор в нашата страна. До сега не е известна директна пирометалургична преработка на катализатора, в частност по карботермичен, електроалумотермичен и електросиликоалумотермичен метод.

Към настоящия момент оброчишката манганова руда не се използва ефективно. Въпреки голямото приложение на мангана във феросплавното, стоманодобивното и чугунодобивното производство до момента не е известна феросплав съдържаща Mn, V, Si, Al, Ca. Никъде в направения литературен обзор не е срещнат метод за съвместна редукция на манганова руда и ванадиев катализатор.

Този факт постави пред научния екип възможността да изследва пирометалургично съвместно редуциране на изходните материали до получаване на силикоманганванадиева феросплав. Така са оформени следните цел и задачи:

ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Цел на настоящия дисертационен труд е да се изследват възможностите за съвместна пирометалургична преработка на манганова карбонатна руда от находище «Оброчище» и отпаден ванадиев катализатор. За постигане на поставената цел е необходимо:

1. Компютърно изчислително моделиране на получаване на агломерат от оброчишка манганова руда и отработен ванадиев катализатор. Избор на технологично ефективни състави на шихти.
2. Уедряване на изходните материали и частично отстраняване на вредните примеси чрез полупромишлено получаване на агломерат от оброчишка манганова руда и отработен ванадиев катализатор.
3. Термодинамичен анализ на високотемпературни взаимодействия в системата Mn-V-Si-Fe-Ca-Al.
4. Материално балансово моделиране на карботермичен, електроалумотермичен и електросиликоалумотермичен високотемпературен редукиционен процес и лабораторно получаване на силикоманганванадиева феросплав от агломерат в лабораторна таманова пещ.
5. Материално и топлинно балансово моделиране на електрокарботермичен високотемпературен редукиционен процес и полупромишлено получаване на силикоманганванадиева феросплав по карботермичен и електроалумотермичен метод, съдържаща Mn, V, Fe, Si, Ca, Al, от агломерат в електродъгова монофазна пещ.
6. Изчисляване на реалните коефициенти на преминаване на елементите от агломерата в сплавта при нейното експериментално получаване в таманова и електродъгова пещ.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

МОДЕЛИРАНЕ ПОЛУЧАВАНЕТО НА АГЛОМЕРАТ ОТ ВАНАДИЕВ КАТАЛИЗАТОР И ОБРОЧИШКИ МАНГАНОВ КОНЦЕНТРАТ С ПОМОЩТА НА КОМПЮТЪРНА ИЗЧИСЛИТЕЛНА ПРОГРАМА

Моделиране получаването на агломерат от оброчишки манганов концентрат и дезактивиран ванадиев катализатор е извършено с използването на програма “AGLOPRICE”. Изчислителната структура позволява работата с шихти с различни процентни съотношения между концентрата и катализатора. Химичният състав на отработен ванадиев катализатор и оброчишки манганов концентрат е показан на таблица 1 и таблица 2.

Таблица 1. Среден химически състав на отработен катализатор, %

V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SO ₃
4,12	3,40	57,12	6,71	3,93	0,82	23,88

Таблица 3. Химически състав на манганов концентрат, %

MnO	CO ₂	FeS ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O, Na ₂ O	H ₂ O и др.	ЗПН
44,56	19,33	2,25	1,79	0,31	12,4	2,00	3,90	2,10	1,15	1,20	8,97

Мангановия концентрат и ванадиевия катализатор са въведени в програмата, като смес с различни процентни съотношения между тях, както следва:

95 % : 5 %; 90 % : 10%; 85 % : 15 %; 80 % : 20 %; 75 % : 25 %; 70 % : 30 %;
60 % : 40 %; 50 % : 50 %; 40 % : 60 %; 30 % : 70 %; 20 % : 80 % и 10 % : 90 %.

Изчисленият химически състав на агломерата от отделните шихти е представен в таблица 3:

Таблица 3. Химически състав на агломерат получен при различни съотношения от манганов концентрат и ванадиев катализатор, %

№	Fe ₂ O ₃	FeO	FeS ₂	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	V ₂ O ₅	R ₂ O	S	др.
1	3,82	1,00	0,15	59,35	21,00	3,04	5,29	2,70	0,41	0,67	0,29	2,28	0,01	0,00
2	3,77	1,00	0,14	55,62	23,86	2,91	4,96	2,53	0,39	1,32	0,57	2,91	0,01	0,00
3	3,72	1,00	0,14	51,97	26,66	2,79	4,64	2,37	0,36	1,96	0,85	3,53	0,01	0,00
4	3,67	1,00	0,13	48,40	29,41	2,67	4,32	2,20	0,34	2,59	1,12	4,14	0,01	0,01
5	3,63	1,00	0,12	44,91	32,09	2,55	4,01	2,05	0,31	3,21	1,38	4,73	0,01	0,01
6	3,58	1,00	0,11	41,48	34,72	2,44	3,71	1,89	0,29	3,81	1,64	5,31	0,01	0,01
7	3,49	1,00	0,09	34,84	39,82	2,21	3,12	1,59	0,24	4,97	2,15	6,44	0,01	0,01
8	3,41	1,00	0,08	28,47	44,72	2,00	2,56	1,30	0,20	6,10	2,63	7,52	0,01	0,01
9	3,33	1,00	0,06	22,33	49,43	1,79	2,02	1,03	0,16	7,17	3,09	8,57	0,00	0,02
10	3,25	1,00	0,04	16,44	53,96	1,59	1,50	0,76	0,11	8,21	3,54	9,57	0,00	0,02
11	3,17	1,00	0,03	10,67	58,33	1,40	0,99	0,50	0,07	9,21	3,97	10,53	0,00	0,02
12	3,10	1,00	0,02	5,29	62,53	1,22	0,51	0,26	0,04	10,17	4,39	11,46	0,00	0,02

Забележка: варианти от 1 – 12 отговарят съответно на процентните съотношения между концентрата и катализатора – 1 - 95:5, 2 - 90:10, 3 - 85:15, 4 - 80:20, 5 - 75:25, 6 - 70:30, 7 - 60:40, 8 - 50:50, 9 - 40:60, 10 - 30:70, 11 - 20:80, 12 - 10:90; R₂O = K₂O + Na₂O

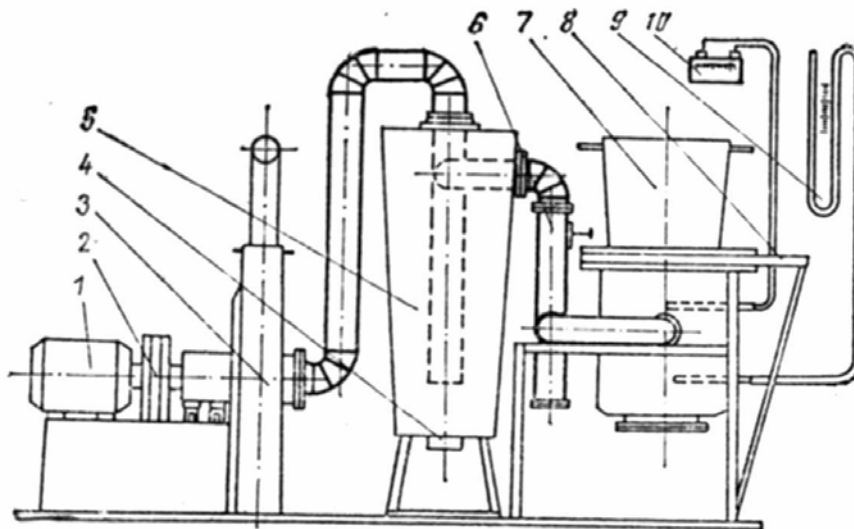
От показаната таблица е видно, че Fe₂O₃, FeO и FeS₂ се изменят в незначителни граници за различните варианти. Оксидите Al₂O₃, CaO, MgO, P₂O₅, R₂O и SO₃ се изменят в минимални граници, както следва – от 3,04 % до 1,22 %; от 5,29 % до 0,51 %; от 2,70 % до 0,24 %; от 0,41 % до 0,04 %; от 2,28 % до 11,44 % и от 0,47 % до 10,17 %. Оксидите с водещо значение в агломерата се изменят в широки граници при варианти от 1 до 12, като MnO намалява от 59,35 % до 5,29 %, а V₂O₅ и SiO₂ се увеличават от 0,29 % до 4,39 % и от 21,00 % до 62,53 %.

При първият вариант, V₂O₅ е твърде малко, което ще доведе до ниско съдържание на ванадий при полупромишлено получаване на сплав от този агломерат. От друга страна, повисокото процентно съдържание на катализатора в шихтата, при вариантите с над 50 % V₂O₅

и по-ниското на концентрата, при вариантите с под 30 % MnO ще създаде предпоставка за недостатъчно спичане на материала по време на агломерационния процес. В този аспект, внимание заслужават моделираните варианти с 10, 20, 30, 40 и 50 % ванадиев катализатор.

АГЛОМЕРАЦИЯ НА КАРБОНАТНА МАНГАНОВА РУДА И ОТПАДЪЧЕН ВАНАДИЕВ КАТАЛИЗАТОР

Преработката в електроруднотермична пещ изисква уедряване на изходните материали до подходящи размери. Предполага се, че най-подходящ метод за съвместно уедряване е агломерационния процес. Получаването на агломерат е извършено с помощта на лабораторна агломерационна инсталация, показана на фигура 1.



Фигура 1. Схема на лабораторна агломерационна инсталация: 1 - електродвигател; 2 - съединител; 3 - ексхаустер; 4 - отвор за чистене на прахоуловителя; 5 - прахоуловител, б - шибър; 7 - чаша; 8 - платформа; 9 - манометър; 10 - милivolтметър

Лабораторната чаша на аглоинсталацията представлява пресечена пирамида, като горната и долната основи имат квадратно сечение. Страната на долната основа е с размер 150 мм, а страната на горната – 160 мм. Ефективната височина на шихтовия слой е 300 мм. Изчисленият ефективен работен обем на аглочашата е $7,21 \text{ дм}^3$.

Шихтата за агломерата се състои от гориво – коксов ситнеж, манганов гравиметричен концентрат и отпаден катализатор. Флюсоваци материали не са използвани. На фигури 2 и 3 са показани ванадиевия катализатор и мангановия концентрат преди агломерация.



Фигура 2. Отработен ванадиевооксиден катализатор



Фигура 3. Оброчишки манганов концентрат

След анализ на получените резултати от различните компютърно изчислени варианти се подбраха подходящи състави на изходна шихта за полупромишлена агломерация. С оглед ефективност на по-нататъшна пирометалургична преработка на агломерата, целта е да се внесе в сплавта достатъчно количество Mn при максимално извличане на V и оптимално съдържание на Si, Al, Ca и Fe. За най-подходящи за експеримента са приети шихтите съдържащи 80, 70 и 60 % манганов концентрат и респективно 20, 30 и 40 % ванадиев катализатор.

Мангановия концентрат и коксовия ситнеж са с едрина над 30 мм, а катализатора от отпадното депо е с едрина над 7 мм и са неподходящи за директна агломерация. Необходимо е извършването на предварителна подготовка на тези материали, а именно смилане и окомковане. Смилането се извърши в топков барабан, показан на фигура 4, с работна честота на въртене - 25 об/мин.



Фигура 4. Топков барабан за смилане на катализатора и концентрата преди тяхното агломериране

Продължителността на смилането е 15 мин или до фракция (- 3 мм). Фракцията (+ 3 мм) се връща за ново смилане.

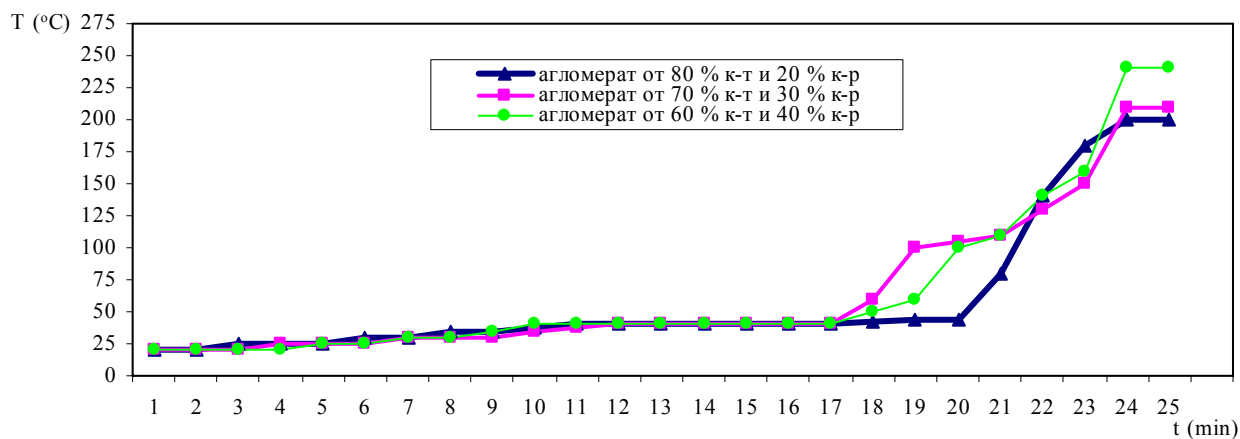
Окомковането се извърши в дисков пелетизатор (фигура 5) с работна честота на въртене – 20 об/мин и наклон на диска от 45 °.



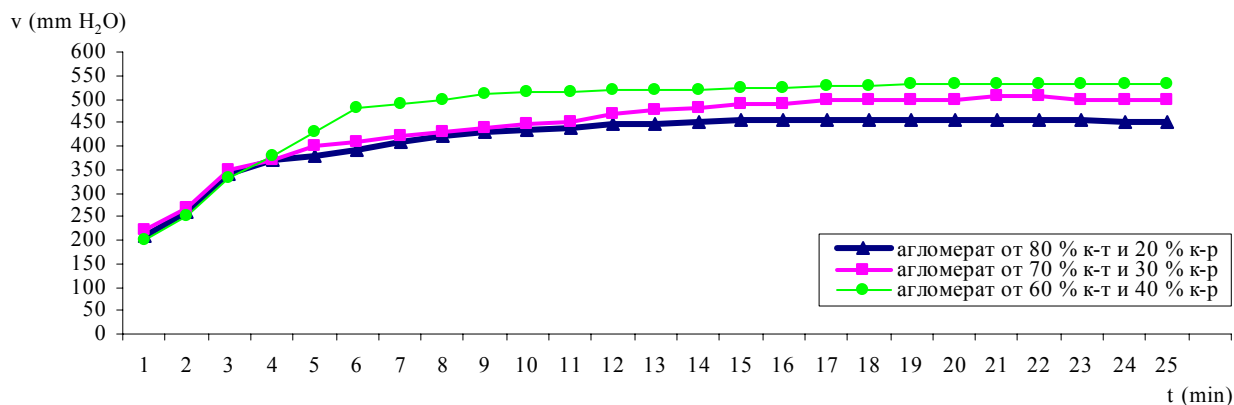
Фигура 5. Дисков пелетизатор

Продължителността на окомковането е 4 – 5 мин. Влагата в изходната шихта е около 4 % (0,25 кг за една порция шихта). За доброто окомковане се добавят още около 0,30 – 0,35 кг вода за порция шихта като се достига влажност на шихтата от около 9 %, което е нормално за агломерационната практика.

Насипването на отделните шихти за агломериране се извършва внимателно по стените на аглочашата с цел да се избегне уплътняване и запази оптималната газопроницаемост на шихтовия слой. След включване на вакуумната инсталация се извършва запалване на горния слой на шихтата с газова горелка. Агломерационния процес е с продължителност около 25 мин. Всяка минута се отчитат резултати за температурата чрез термодвойка към милivolтметъра (фигура 6) и вакуума – чрез манометър (фигура 7).



Фигура 6. Изменение на температурата за трите агломерационни процеса



Фигура 7. Изменение на вакуума за трите агломерационни процеса

От фигури 6 и 7 е видно, че всеки от трите процеса е с продължителност около 25 минути. Температурата на процеса и необходимия вакуум се увеличават с нарастване количеството на катализатора, което се обяснява с наличието на повече ситна фракция, разположена в порите на образуващия се агломерат и предизвикваща тяхното частично запусване, особено при варианта с 40 % ванадиев катализатор.

От зададените варианти на шихтите са получени три агломерата с 20, 30 и 40 % катализатор. На фигура 8 е показан горен агломерационен слой, образуващ се при горенето на шихтата в агломерационна чаша.



Фигура 8. Агломерационно горене на шихта с 70 % концентрат и 30 % катализатор и образуване горен агломерационен слой

Готовите късове агломерат с 70 % манганов концентрат и 30 % катализатор са показани на фигура 9.



Фигура 9. Агломерат с 70 % концентрат и 30 % катализатор

Ситовият състав на агломератите е показан в таблица 4.

Таблица 4. Фракционен състав на получените агломерати

80 % к-т : 20 % к-р			70 % к-т : 30 % к-р			60 % к-т : 40 % к-р		
фр.(mm)	kg	%	фр.(mm)	kg	%	фр.(mm)	kg	%
+30	3,400	61,10	+30	3,700	75,82	+30	3,100	61,37
+20	0,165	2,95	+20	0,100	2,05	+20	0,060	1,19
+15	0,055	0,99	+15	0,060	1,23	+15	0,000	0,00
+12	0,245	4,40	+12	0,220	4,51	+12	0,150	2,97
+5	0,580	10,42	+5	0,300	6,15	+5	0,560	11,09
-5	1,120	20,13	-5	0,500	10,25	-5	1,180	23,37
общо	5,565	100,00	общо	4,880	100,00	общо	5,050	100,00
заг.	1,435		заг.	1,620		заг.	0,950	

Основните технологични показатели на получените агломерати са показани в Таблица 5. Това са: добив на агломерат – А; вертикална скорост на спичане – V; количество на годен агломерат – К; плътност – ρ ; макропористост – δ ; якост на натиск – σ .

Таблица 5. Технологични показатели на агломератите

технол. показат.	80 % к-т : 20 % к-р	70 % к-т : 30 % к-р	60 % к-т : 40 % к-р
А, %	71,07	66,58	74,16
V, м/мин	0,012	0,012	0,011
К, %	69,45	83,61	65,55
ρ , г/см ³	3,38	2,76	2,52
δ , %	33	40	43
σ , кгс/см ³	28	13	8

От изчислените показатели следва да се отбележи, че при 30 % катализатор добива на агломерат е най-малък, но процента на годен за последваща преработка агломерат е най-голям. Вертикалната скорост на спичане остава относително постоянна, като се наблюдава леко занижение при използване на 40 % ванадиев катализатор. Плътността и якостта на натиск намаляват с увеличение на количеството на катализатора в агломерата, поради това, че катализатора е крехък материал. В същото време макропористостта се увеличава, защото ванадиевият катализатор има висока температура на топене и неговите частици не търпят частично затопяване, както при частиците на мангановия концентрат, което предразполага около всяка катализаторна частица да полепва от частично затопения концентрат и оттам да се увеличава броя на порите в агломерата.

След подробен металургичен анализ се оказва, че агломерат получен от смес от 70 % манганов концентрат и 30 % ванадиев катализатор, ще бъде най-подходящ за последващо

пиromеталургично преработване с оглед получаване на комплексна манганова сплав. Според направения химичен анализ, този агломерат има следния химичен състав, показан в таблица 6.

Таблица 6. Химичен състав на получения агломерат от 70 % концентрат и 30 % катализатор

оксид	%
MgO	0,99
Fe ₂ O ₃	9,59
SiO ₂	24,58
Al ₂ O ₃	2,44
MnO	53,40
CaO	5,25
V ₂ O ₅	1,52
K ₂ O	2,23

КАРБОТЕРМИЧНО ПОЛУЧАВАНЕ НА Si-Mn-V ФЕРОСПЛАВ ОТ АГЛОМЕРАТ ОТ ОБРОЧИШКИ МАНГАНОВ КОНЦЕНТРАТ И ОТПАДЪЧЕН ВАНАДИЕВ КАТАЛИЗАТОР В ТАМАНОВА ПЕЩ

С оглед зададените цели и доброто качество на получения агломерат, съдържащ в себе си 70 % манганов концентрат и 30 % ванадиев катализатор, чийто състав и общ вид бяха показани по-горе, научният екип реши да се продължат експериментите до получаване на силикоманганванадиева феросплав в металургичен агрегат – първо в таманова печь, а в последствие и в електродъгова печь.

За първоначалната преработка на агломерата по карботермичен метод е използвана таманова печь. Предварително е направено балансово карботермично изчисление за очакваното количество сплав, шлака и газова фаза. За изчислението са използвани коефициенти на преминаване в сплавта и шлаката, както следва:

- степента на преминаване на елемента в сплавта (η^L_R) е: V – 98 %; Fe – 94 %; Si – 57 %; Ca – 50 %; Mn – 72 %; Al – 70 %; Mg – 60 % и K – 0 % и
- степента на преминаване на елементите в шлаката ($\eta^S_{R\text{хOy}}$) е: V – 1 %; Fe – 6 %; Si – 33 %; Ca – 50 %; Mn – 12 %; Al – 30 %; Mg – 5 % и K – 10 %.

Изчисленият материален баланс на процеса е обобщен в таблица 7.

Таблица 7. Материален баланс при получаване на силикоманганванадиева феросплав от агломерат

Изразходвани шихтови материали			Получени продукти		
	g	%		g	%
Агломерат	100	84,44	Сплав	48,96	41,34
С.въглерод	18,43	15,56	Шлака	18,81	15,65
			Газова фаза	50,94	43,01
Всичко	118,43	100	Всичко	118,43	100

Последва практическа преработка на агломерата. На фигура 11 е показан общ вид на пещта.



Фигура 11. Общ вид на таманова пещ

След анализ са избрани четири шихти за провеждане на лабораторни експерименти до получаване на многокомпонентни сплави в таманова пещ. Това са:

- 100 g агломерат и стехиометрично изчислен редуктор – 18,43 g въглерод
- 100 g агломерат и 10 % над стехиометрично изчислен редуктор – 20,27 g въглерод
- 100 g агломерат и 20 % над стехиометрично изчислен редуктор – 22,12 g въглерод
- 100 g агломерат и 10 % под стехиометрично изчислен редуктор – 16,59 g въглерод

Саждестият въглерод е прието, че съдържа 100 % въглерод използван като редуктор.

Агломератът и изчисленият редуктор се смесват и надробяват до едрина под 1 mm, след което се зареждат в четири отделни графитови тигела. Зареден с шихта тигел в работеща пещ е показан на фигура 12.



Фигура 12. Тигел в таманова пещ

Тиглите имат височина 150 mm, външен диаметър – 45 mm и дебелина на стената – 4 mm. Те се запълват около 70 % от обема с шихта. След поставяне на тигел и термодвойка в пещта се пуска водното охлаждане, подава се аргон през дъното за осигуряване на неутрална атмосфера и се включва напрежението. Намотките на трансформатора се контролират чрез два медни лоста на пулта за управление. С промяна положението на лоста за намотките се променят напрежението и силата на тока, съответно от 5 до 10 V и от 50 до 100 A. Общото времетраене на експериментите е 60 мин. При работната температура от 1700 °C шихтата в тигела напълно е стопена, прекратяване появата на газови мехури от CO е признак за завършване на процесите на редукция. След приключване на експериментите напрежението се изключва, но водното охлаждане и инертният газ остават пуснати, докато пещта се охлади

до стайна температура. Постигната е средна скорост на нагряване 34 °/min. Тигелът се изважда с метална щипка и стопената маса се излива в чугунена мулда. При четирите експеримента е получено добро разделение на метал и шлака при изливането.

В таблица 8 е показан материален баланс за всеки един от експериментите.

Таблица 8. Материален баланс на проведените експерименти.

Номер на експерим.	Разход			Приход			
	агломерат	редуктор	общо	сплав	шлака	г. фаза	общо
1	100 g	18,43 g C	118,43 g	37 g	34,94 g	46,49 g	118,43 g
2	100 g	20,27 g C	120,27 g	39 g	27 g	54,27 g	120,27 g
3	100 g	22,12 g C	122,12 g	34 g	16 g	72,12 g	122,12 g
4	100 g	16,59 g C	116,59 g	29 g	12 g	75,59 g	116,59 g

На получените сплав и шлака със стехиометрично количество редуктор е направен химичен анализ, показан на таблица 9 и таблица 10.

Таблица 9. Химичен състав на получената сплав, (%)

V	Fe	K	Si	Ca	Mn	Al	Mg	C
1,93	12,98	0,01	12,62	3,95	61,96	1,03	0,94	4,58

Таблица 10. Химичен състав на получената шлака, (%)

V ₂ O ₅	FeO	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO
0,66 %	3,61 %	0,66 %	35,20 %	4,87 %	45,85 %	9,02 %	0,14 %
0,23 g	1,26 g	0,23 g	12,30 g	1,70 g	16,02 g	3,15 g	0,05 g

На таблица 11 са показани процентните съдържания на елементите в шлаката.

Таблица 11. Елементен химичен състав на получената шлака, (%)

V	Fe	K	Si	Al	Mn	Ca	Mg
0,58 %	3,91 %	0,84 %	25,48 %	4,00 %	55,08 %	9,99 %	0,13 %
0,13 g	0,88 g	0,19 g	5,74 g	0,90 g	12,41 g	2,25 g	0,03 g

На тяхна основа и на база химичния състав на сплавта е определен реален коефициент на преминаване на съответния елемент в шлаката и сплавта от преработения агломерат. Изчислението е извършено с помощта на зависимостите:

$$(\eta^L_R) = (m^L_R \cdot 100) : m^A_R, \text{ но} \quad (1)$$

$$m^L_R = (m^L \cdot V^L_R) : 100, \text{ тогава} \quad (2)$$

$$(\eta^L_R) = (m^L \cdot V^L_R) : m^A_R, \quad (3)$$

където (η^L_R) – коефициент на разпределение на елемента в сплавта (%); m^L_R – маса на елемента в сплавта (g); m^L – маса на сплавта (g); V^L_R – количество на елемента в сплавта (%).

Изчислителният модел за коефициента на преминаване на елементите в шлаката е подобен като предварително е намерено количеството на съответния елемент изхождайки от оксидната му форма или

$$(\eta^S_{R_xO_y}) = (m^S_R : m^A_R) \cdot 100 (\%), \quad (4)$$

където $(\eta^S_{R_xO_y})$ – коефициент на разпределение на елемента в шлаката (%); m^S_R – количество на елемента от съответния оксид (g); m^A_R – количество на елемента в агломерата (g).

На таблица 12 е показан коефициент на преминаване на елементите от агломерата в сплавта.

Таблица 12. Коефициент на преминаване на чистите елементи от агломерата в сплавта

№	Елемент в сплавта	%
1	Al	29,54
2	Si	40,71
3	Ca	38,97
4	V	84,01
5	Mn	55,42
6	Fe	71,36
7	K	0,20
8	Mg	58,95

На таблица 13 е показан коефициент на преминаване на елементите от агломерата в шлаката.

Таблица 13. Коефициент на преминаване на елементи от агломерата в шлаката

№	Елемент в шлаката	%
1	V	15,29
2	Fe	13,08
3	K	10,27
4	Si	50,04
5	Al	69,77
6	Mn	29,99
7	Ca	60,00
8	Mg	5,09

ЕЛЕКТРОАЛУМОТЕРМИЧНО ПОЛУЧАВАНЕ НА Si-Mn-V ФЕРОСПЛАВ ОТ АГЛОМЕРАТ ОТ ОБРОЧИШКИ МАНГАНОВ КОНЦЕНТРАТ И ОТПАДЪЧЕН ВАНАДИЕВ КАТАЛИЗАТОР В ТАМАНОВА ПЕЩ

За реализиране на задачата е направено балансово алумотермично изчисление за очакваното количество сплав, шлака и газова фаза. За изчислението са използвани същите коефициенти на преминаване на елементите в сплавта, шлаката и газовата фаза, както при предходния (карботермичен) експеримент.

Изчисленият материален баланс на процеса е обобщен в таблица 14.

Таблица 14. Материален баланс при получаване на Si-Mn-V феросплав от агломерат

Изразходвани шихтови материали			Получени продукти		
	g	%		g	%
Агломерат	100	85,60	Сплав	43,51	37,25
Алуминий	16,82	14,40	Шлака	60,497	51,79
			Газова фаза	13,02	11,15
Всичко	116,82	100	Всичко	116,82	100

След направеното изчисление е получена шихта за провеждане на лабораторен експеримент до получаване на многокомпонентна сплав в таманова печь. Шихтата се състои от 100 g агломерат и стехиометрично количество редуктор – 16,82 g алуминий. Алуминият е под формата на стружки. Използван е агломерат, като в предходния експеримент – съдържание на манганов концентрат - 70 %, съдържание на ванадиев катализатор - 30 %. Агломератът и изчисленият редуктор се смесват и надробяват до едрина под 1 mm, след което се зарежда графитов тигел. За експеримента е използвана таманова печь, чийто общ вид, печь заредена с тигел и термодвойка, както и работата с нея бяха показани по-горе.

При експеримента е получено добро разделение на метал и шлака при изливането. В таблица 15 е показан материален баланс на експеримента.

Таблица 15. Материален баланс на проведения експеримент.

Разход			Приход			
агломерат	редуктор	общо	сплав	шлака	г. фаза	общо
100 g	16,82 g	116,82 g	28,00 g	45,73 g	43,09 g	116,82 g

На получената сплав и шлака е направен химичен анализ показан в таблица 16 и 17.

Таблица 16. Химичен състав на получената сплав, (%)

V	Fe	K	Si	Ca	Mn	Al	Mg
1,87	14,49	0,01	16,12	0,00	67,51	0,00	0,00

Таблица 17. Химичен състав на получената шлака, (%)

V ₂ O ₅	FeO	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO
0,90 %	6,10 %	0,53 %	27,93 %	5,21 %	46,73 %	11,35 %	1,27 %
0,41 g	2,79 g	0,24 g	12,77 g	2,38 g	21,37 g	5,19 g	0,58 g

На таблица 18 са показани процентните съдържания на чистите елементи в шлаката.

Таблица 18. Елементен химичен състав на получената шлака, (%)

V	Fe	K	Si	Al	Mn	Ca	Mg
0,76 %	6,46 %	0,66 %	19,73 %	4,17 %	54,78 %	12,28 %	0,16 %
0,23 g	1,95 g	0,20 g	5,96 g	1,26 g	16,55 g	3,71 g	0,35 g

На основа данните от таблици 16 и 18 е определен практическият коефициент на преминаване на съответния елемент в сплавта и шлаката от преработения агломерат, с помощта на уравнения (1 – 4), изведени по-горе.

На таблица 19 е показан коефициента на преминаване на елементите от агломерата в сплавта.

Таблица 19. Коефициент на преминаване на чистите елементи от агломерата в сплавта

№	Коефициент на преминаване на елементите в сплавта	%
1	Si	39,35
2	V	61,60
3	Mn	45,69
4	Fe	61,60

На таблица 20 е показан коефициента на преминаване на елементите от агломерата в шлаката.

Таблица 20. Коефициент на преминаване на чистите елементи от агломерата в шлаката

№	Коефициент на преминаване на елементите в шлаката	%
1	V	27,06
2	Fe	28,98
3	K	10,81
4	Si	51,96
5	Al	97,67

6	Mn	40,01
7	Ca	98,93
8	Mg	59,32

ЕЛЕКТРОСИЛИКОАЛУМОТЕРМИЧНО ПОЛУЧАВАНЕ НА Mn-V ФЕРОСПЛАВ ОТ АГЛОМЕРАТ ОТ ОБРОЧИШКИ МАНГАНОВ КОНЦЕНТРАТ И ОТПАДЪЧЕН ВАНАДИЕВ КАТАЛИЗАТОР В ТАМАНОВА ПЕЩ

За изпълнение на тази задача е направено балансово силикоалумотермично изчисление за очакваното количество сплав, шлака и газова фаза. За изчислението са използвани същите коефициенти на преминаване на елементите в сплавта, шлаката и газовата фаза, както при предходните експерименти.

Изчисленият материален баланс на процеса е показан в таблица 21.

Таблица 21. Материален баланс при получаване на Si-Mn-V феросплав от агломерат

Изразходвани шихтови материали			Получени продукти		
	g	%		g	%
Агломерат	100	88,42	Сплав	39,11	34,58
Алуминий	3,12	2,76	Шлака	60,76	53,73
75 %-ен FeSi	9,97	8,82	Газова фаза	13,02	11,51
			Необвързани	0,20	0,18
Всичко	113,09	100	Всичко	113,09	100

След направеното изчисление е получена шихта за провеждане на лабораторен експеримент до получаване на многокомпонентна сплав в таманова печь. Шихтата се състои от 100 g агломерат (от 70 % манганов концентрат и 30 % ванадиев катализатор) и стехиометрично количество редуктор – 9,97 g 75 %-ен FeSi и 3,12 g алуминий. 75 %-ният FeSi е стандартен, натрошен на малки късове. Алуминият е под формата на стружки. Агломератът и изчисленият редуктор се смесват и надробяват до едрина под 1 mm, след което се зареждат в графитов тигел. Експеримента е проведен също в таманова печь.

При експеримента е получено добро разделение на метал и шлака при изливането. В таблица 22 е показан материален баланс на плавката.

Таблица 22. Материален баланс на проведения експеримент

Разход			Приход			
агломерат	редуктор	общо	сплав	шлака	г. фаза	общо
100,00 g	13,09 g FeSi и Al (70 %:30 %)	113,09 g	27,10 g	45,05 g	13,08 g	113,09 g

На получената сплав е направен химичен анализ показан в таблица 23.

Таблица 23. Химичен състав на получената сплав (%)

V	Fe	K	Si	Ca	Mn	Al	Mg
1,95	23,03	0,01	0,00	0,00	74,10	0,00	0,00

На получената шлака е направен химичен анализ показан в таблица 24.

Таблица 24. Химичен състав на получената шлака, (%)

V ₂ O ₅	FeO	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO
0,77 %	1,32 %	0,53 %	43,50 %	4,76 %	37,81 %	10,03 %	1,28 %
0,39 g	0,67 g	0,27 g	22,11 g	2,42 g	19,22 g	5,10 g	0,65 g

На таблица 25 са показани процентните съдържания на чистите елементи в шлаката.

Таблица 25. Еlemenтен химичен състав на получената шлака, (%)

V	Fe	K	Si	Al	Mn	Ca	Mg
0,70 %	1,34 %	0,70 %	32,89 %	4,08 %	47,45 %	11,60 %	1,24 %
0,22 g	0,42 g	0,22 g	10,32 g	1,28 g	14,89 g	3,64 g	0,39 g

На основа данните от таблици 23 и 25 е определен реалния коефициент на преминаване на съответния елемент в сплавта, шлаката и газовата фаза от преработения агломерат. На таблица 26 е показан коефициента на преминаване на елементите от агломерата в сплавта.

Таблица 26. Коефициент на преминаване на чистите елементи от агломерата в сплавта

№	Коефициент на преминаване на елементите в сплавта	%
1	V	62,17
2	Mn	48,54
3	Fe	92,74

На табл. 27 е показан коеф. на преминаване на елементите от агломерата в шлаката.

Таблица 27. Коефициент на преминаване на чистите елементи от агломерата в шлаката

№	Коефициент на преминаване на елементите в шлаката	%
1	V	25,88
2	Fe	6,24
3	K	11,89
4	Si	89,97
5	Al	99,23
6	Mn	35,99
7	Ca	97,07
8	Mg	66,10

Всички експерименти в таманова пещ предхождат последващите експерименти в електродъгова пещ.

ПОЛУЧАВАНЕ НА Si-Mn-V СПЛАВ ЧРЕЗ КАРБОТЕРМИЧНА ПРЕРАБОТКА НА АГЛОМЕРАТ ОТ ОБРОЧИШКИ МАНГАНОВ КОНЦЕНТРАТ И ОТПАДЪЧЕН ВАНАДИЕВ КАТАЛИЗАТОР В ЕЛЕКТРОДЪГОВА ПЕЩ

Преди експеримента е направено предварително карботермично изчисление, по подобие с експериментите в тамановата пещ, за очакваното количество сплав, шлака и газова фаза. Изчисленият материален баланс на процеса е показан в таблица 28.

Таблица 28. Материален баланс при карботермично получаване на Si-Mn-V феросплав от агломерат от манганов концентрат и ванадиев катализатор (70:30 %) в електродъгова пещ

Изразходвани шихтови материали			Получени продукти		
	kg	%		kg	%
Агломерат	100	84,44	Сплав	48,96	41,34
С.въглерод	18,43	15,56	Шлака	18,81	15,65
			Газова фаза	50,94	43,01
Всичко	118,43	100	Всичко	118,43	100

За извършване на експеримента за електрокарботермична преработка и с цел сравнимост на последващите резултати са използвани два вида агломерат:

- агломерат получен само от оброчишки гравитационен манганов концентрат;
- агломерат получен от оброчишки гравитационен манганов концентрат и отработен ванадиев катализатор в съотношение 70 към 30 тегловни процента.

Химическият състав на агломератите е представен в таблица 29.

Таблица 29. Химичен състав на използваните агломерати

оксид	11,00 кг агломерат от 100 % Mn концентрат		12,50 кг агломерат от 70 % Mn концентрат и 30 % V катализатор	
	%	кг	%	кг
MgO	1,39	0,15	0,99	0,12
Fe ₂ O ₃	9,48	1,04	9,59	1,20
SiO ₂	13,52	1,49	24,58	3,07
Al ₂ O ₃	1,75	0,19	2,44	0,31
MnO	68,54	7,54	53,40	6,68
CaO	5,31	0,58	5,25	0,66
V ₂ O ₅	-	-	1,52	0,19
K ₂ O	0,004	0,0004	2,23	0,28
общо	100	11,00	100	12,50

Експериментите са направени в електродъгова пещ.

Първият експеримент е проведен с шихта от агломерат от манганов концентрат (едрина 20 – 30 мм), коксови отсевки (едрина 10 – 20 мм) и вар и флюс в количество 15,7 кг. Преди подаване в пещта шихтата добре се хомогенизирана. Пълненето се извършва, като на пода на ваната най-напред се насипва тънък слой шихтова смес, електродът се спуска надолу до запалване на дъгата и се поддържа на зададеното токово натоварване. След това на порций се подава шихта до пълното ѝ изчерпване. По време на провеждане на процеса се поддържа постоянно ниво на шихтата във ваната и постоянна стойност на токово натоварване (отчита се като I_2 и се определя от електрическото съпротивление на шихтата и шлаката). Необходимо е поддържане на такъв електрически режим на работа с U_2 и I_2 , който създава условия за оптимална скорост на движението на шихтата отгоре надолу (преработване на шихтата). Тази оптимална скорост на преработване се определя от максималната степен на редукция на оксидите и процесите на шлакообразуване. След натрупване на определено количество сплав и шлака в долната част на ваната на пещта тя се изпуска в обмазана с варно мляко и графит чугунена мулда. Процесът е непрекъснат и завършва след преработването на определеното количество шихтова смес.

При вторият експеримент в пещта се подава агломерат от манганов концентрат, ванадиев катализатор и кокс в количество 16,1 кг. При този процес металургична вар и флюс не се добавят. Процесът се води аналогично на първия.

Третият експеримент е направен чрез флюсоване на агломерата от манганов концентрат и ванадиев катализатор с металургична вар и флуспат. Количеството на шихтовите материали е 17,70 кг. Протичането на процеса е идентично с процесите при първите две полупромишлени плавки.

Гърло на загрятата пещ е показано на фигура 13.



Фиг. 13. Загрята пещ преди зареждане на шихта

Начало на разливане на пещта е показано на фигура 14.



Фиг. 14. Начало на разливане на сплавта

Разлетият в мулда застиващ метал с шлакова кора е показан на Фиг. 15.



Фиг. 15. Застиващи в мулда метал и шлака

В резултат на проведените полупромишлени експериментални процеси, карботермично са получени три сплави – манганова сплав, силикоманганванадиева феросплав без флюсоване и силикоманганванадиева феросплав с флюсоване. Технологични показатели на процесите, химичен анализ и експериментално изчислените коефициенти на преминаване на елементите от шихтата в сплавта и шлаката, които са определени с помощта на уравнения (1 – 4) (показани по-горе), са представени на таблица 30.

Таблица 30. Технологични показатели на карботермично получаване на манганова феросплав и силикоманганванадиева феросплав

№	Разход на шихтови материали	манганова сплав	Si-Mn-V феросплав без употреба на флюси	Si-Mn-V феросплав с употреба на флюси
1	Агломерат от Mn концентрат, kg	11,00	-	-

2	Агломерат от Mn концентрат и V катализатор, kg	-		12,50		12,50	
3	Коксови отсежки, kg	3,20		3,60		3,70	
4	Металургична вар, kg	0,50		-		0,50	
5	Флусшпат, kg	1,00		-		1,00	
	Общ разход на електроенергия kWh	18,90		21,00		21,50	
	Количество метал, kg	3,17		3,00		3,05	
	Химически състав на сплавта	%	кг	%	кг	%	кг
1	Al	1,89	0,06	3,67	0,11	3,93	0,12
2	Si	2,52	0,08	9,33	0,28	7,54	0,23
3	Ca	0,32	0,01	0,67	0,02	0,98	0,03
4	V	-	-	3,43	0,103	3,41	0,104
5	Mn	71,29	2,26	66,33	1,99	66,86	2,04
6	Fe	18,93	0,60	11,33	0,34	12,46	0,38
7	C	5,04	0,16	5,33	0,16	4,92	0,15
	Коефициент на преминаване в сплавта	%		%		%	
1	Al	59,41		67,07		73,17	
2	Si	11,51		19,54		16,05	
3	Ca	2,42		4,25		6,37	
4	V	-		97,17		98,11	
5	Mn	38,69		38,45		39,42	
6	Fe	90,66		36,91		45,24	
	Плътност на сплавта, g/cm ³	6,80		6,90		6,85	
	Количество шлака, kg	4,67		6,76		6,90	
	Химически състав на шлаката	%	кг	%	кг	%	кг
1	MgO	1,71	0,08	1,04	0,07	1,16	0,08
2	Al ₂ O ₃	1,71	0,08	1,33	0,09	1,16	0,08
3	SiO ₂	14,13	0,66	31,66	2,14	37,25	2,57
4	K ₂ O	-	-	0,44	0,03	0,44	0,03
5	CaO	7,50	0,35	9,17	0,62	8,99	0,62
6	MnO	72,81	3,40	45,41	3,07	41,74	2,88
7	Fe ₂ O ₃	2,14	0,10	10,95	0,74	9,28	0,64
8	V ₂ O ₅	-	-	0,06	0,004	0,03	0,002
	Безкислородно количество шлака	100 %	3,35 кг	100 %	4,45 кг	100 %	4,43 кг
	Елементен химически състав на шлаката	%	кг	%	кг	%	кг
1	Al	1,19	0,04	1,62	0,05	0,90	0,04
2	Si	9,25	0,31	22,47	1,00	27,09	1,20
3	Ca	7,46	0,25	9,89	0,44	9,93	0,44
4	V	-	-	0,05	0,002	0,02	0,001
5	Mn	78,51	2,63	53,48	2,38	50,34	2,23
6	K	-	-	0,45	0,02	0,45	0,02
7	Fe	2,09	0,07	11,69	0,52	10,16	0,45
8	Mg	1,49	0,05	0,90	0,04	1,13	0,05
	Коефициент на преминаване на елементите в шлаката	%		%		%	
1	Al	39,60		30,49		24,39	

2	Si	44,60	69,78	83,74
3	Ca	60,39	93,42	93,42
4	V	-	1,89	0,94
5	Mn	45,03	45,99	43,09
6	K	-	8,62	8,62
7	Fe	9,62	61,91	53,57
8	Mg	55,56	55,56	69,44
	Плътност на шлаката, g/cm ³	1,90	2,00	1,95
	Кратност на шлаката	1,47	2,25	2,26
	Основност на шлаката	0,58	0,31	0,26

Редуцирането на ванадиевите съединения и преминаването на ванадия в сплавта е почти 100 процента, което показва висока ефективност на оползотворяване на катализатора. Безфлюсовото провеждане на втория процес позволи повишаване на съдържанието на Si в сплавта. Малкото количество на агломерата при завършване и на двата процеса доведе до работа на пещта в режим на открита дъга, което повиши загубите на елементи в газова фаза, особено на Mn.

ПОЛУЧАВАНЕ НА Si-Mn-V ФЕРОСПЛАВ ЧРЕЗ ЕЛЕКТРОАЛУМОТЕРМИЧНА ПРЕРАБОТКА НА АГЛОМЕРАТ ОТ ОБРОЧИШКИ МАНГАНОВ КОНЦЕНТРАТ И ОТПАДЪЧЕН ВАНАДИЕВ КАТАЛИЗАТОР В ЕЛЕКТРОДЪГОВА ПЕЩ

Направена е и електроалумотермична редукция на агломерат от манганов концентрат и ванадиев катализатор с флюс, в електродъгова монофазна полупромишлена електропещ. Химичният състав на агломерата беше показан по-горе. Работата на пещта е аналогична, както при карботермията. Шихтата се състои от агломерат (едрина 20 – 30 мм), вар и редуктор в общо количество 17,50 кг. Пълненето се извършва, като на пода на ваната най-напред се насипва слой агломерат, електродът се спуска надолу до запалване на дъгата и се поддържа на зададеното токово натоварване. След затопяване на агломерата се насипва вар. Следва подаване на редуктор – стружки от алуминий. Тези няколко операции се повтарят до пълното изчерпване на шихтовите материали. След натрупване на определено количество сплав и шлака в долната част на ваната на пещта те се изпускат в обмазана с варно мляко и въглерод на прах чугунена мулда.

В резултат на проведения полупромишлен експериментален процес, електроалумотермично е получена силикоманганванадиева феросплав. На фигури 16 и 17 е показано разливане в мулда на готовата сплав и късове сплав след охлаждането ѝ.



Фиг. 16. Разливане на сплав получена по електроалумотермичен метод в електродъгова пещ.



Фиг. 17. Късове Si-Mn-V феросплав получена по електроалумотермичен метод.

Технологични параметри на процесите, химичен анализ и експериментално определени коефициенти на преминаване на елементите от шихтата в сплавта и шлаката са представени на таблица 19.

Таблица 19. Технологични показатели на електроалумотермично получаване на силикоманганванадиева феросплав

№	Разход на шихтови материали	кг	
	Агломерат от Mn концентрат и V катализатор, kg	12,50	
	Металургична вар, kg	3,00	
	Редуктор – алуминий, kg	2,00	
	Общ разход на електроенергия, kWh	18,00	
	Количество метал, kg	4,70	
	Химически състав на сплавта	%	кг
1	Si	14,26	0,67
2	V	2,23	0,105

3	Mn	67,09	3,15
4	Fe	16,38	0,77
	Коефициент на преминаване на елементите в сплавта	%	
1	Si	46,76	
2	V	99,06	
3	Mn	60,87	
4	Fe	91,67	
	Плътност на сплавта, g/cm ³	6,67	
	Количество шлака, kg	4,164	
	Химически състав на шлаката	%	кг
1	MgO	1,85	0,077
2	Al ₂ O ₃	7,35	0,306
3	SiO ₂	35,40	1,474
4	K ₂ O	1,01	0,042
5	CaO	15,49	0,645
6	MnO	36,89	1,536
7	Fe ₂ O ₃	2,02	0,084
	Безкислородно количество шлака	100 %	2,641 кг
	Елементен химически състав на шлаката	%	кг
1	Mg	1,74	0,046
2	Al	6,13	0,162
3	Si	26,05	0,688
4	K	1,33	0,035
5	Ca	17,46	0,461
6	Mn	45,06	1,190
7	Fe	2,23	0,059
	Коефициент на преминаване на елементите в шлаката	%	
1	Mg	63,89	
2	Al	98,78	
3	Si	48,01	
4	K	15,90	
5	Ca	97,88	
6	Mn	23,00	
7	Fe	7,02	
	Плътност на шлаката, g/cm ³	1,90	
	Кратност на шлаката	0,89	
	Основност на шлаката	0,41	

ИЗВОДИ

1. За експериментално полупромишлено производство на съдържаща Si, Mn и V феросплав е направено компютърно моделиране и избор на варианти за агломерат с достатъчно количество на MnO, максимално съдържание на V₂O₅, оптимално на SiO₂, Al₂O₃, CaO и MgO. Получените резултати от изчисленията позволяват да се приеме, че за експериментално получаване на агломерат, относително са най-подходящи шихтите с 20 %, 30 % и 40 % ванадиев катализатор.

2. Разработена е технология за получаване на агломерат от карбонатен манганов концентрат и отработен ванадиев катализатор, определени са количествата на изходните шихтови материали, смлени са до едрина 3 мм и окомковани в дисков пелетизатор. За първи път е извършена съвместна агломерация на отработен ванадиевооксиден катализатор и карбонатен манганов гравиметричен концентрат в лабораторна агломерационна чаша при отношения 20/80, 30/70 и 40/60 тегловни процента. Добивът на агломерат, вертикалната

скорост на спичане, количеството на годен агломерат и относителната производителност на аглочашата са в рамките на нормалното. Якостта на натиск намалява с увеличение количеството на катализатора. Агломератите и при трите спичания са видимо с добра порестост. Най-подходящ за следваща пирометалургична карботермична преработка до силикоманганванадиева феросплав е агломерат с 70 % манганов концентрат и 30 % ванадиев катализатор.

3. В дисертационния труд са азгледани са възможностите за протичане на някои реакции в системата $Mn - Fe - Si - V - Ca - O - C$. Сравнението се извършва на база взаимодействие при редукция на една молекула кислород. Висшите манганови оксиди, при температурите на преработка в руднотермична електропещ, не са стабилни и преминават в MnO или се редуцират до Mn . Карбидообразуването и силикатообразуването също е преобладаващо. Добър редуктор на Mn е Si в присъствието на CaO . Ванадий се редуцира предимно от оксидите V_2O_3 и V_2O_5 , при редуктори C , Si и Al . C въглерода преимуществено протичат реакции на карбидообразуване. Силицият е добър редуктор особено в присъствието на CaO . В хода на процеса SiO_2 се редуцира успешно с C , преимуществено протича реакцията до силициев карбид, но наличието на желязо лесно разрушава образувалия се поради по-ниската енергия на Гибс SiC . Отстраняването на въглерода става по реакцията $SiC + Fe = [Si]_{Fe} + C_{гр}$. От термодинамична гледна точка алуминият е по-добър редуктор от силиция. Извличането на ванадия от VO е затруднено. При температурите на руднотермичен процес, MgO се редуцира от въглерода незначително и по-голямата част остава в шлаката. Редукцията на Al_2O_3 също е затруднена. Тя се извършва предимно около електрическата дъга. образуването на CaC_2 и $CaSi_2$ протича при около 2000 K. Шлаковата фаза Ca_2SiO_4 е най-вероятна още от началото на процеса. Железните оксиди са лесноредуцируеми от въглерода.

4. За първи път е получена силикоманганванадиева феросплав в таманова пещ при използване по отделно на редуктори въглерод, алуминий и силиций и алуминий на суровини със сложен елементарен характер, като оброчишка манганова руда и отработен ванадиев катализатор.

C редуктор въглерод са направени 4 високотемпературни експеримента със стехиометрично количество редуктор въглерод, с 10 % под стехиометрично количество въглерод, с 10 % и с 20 % над стехиометрично количество въглерод. Получените резултати показват, че най-голямо количество сплав се получава при експериментите с 10 % над стехиометрично и със стехиометрично количество редуктор. Съставът на сплавта получена при стехиометрично количество въглерод е: $Mn - 61,96 \%$; $Fe - 12,98 \%$; $V - 1,93 \%$; $Si - 12,62 \%$; $Ca - 3,95 \%$; $Al - 1,03 \%$ и $C - 4,58 \%$. Коефициента на преминаване на ванадий в сплавта е най-висок спрямо другите три експеримента с редуктор въглерод.

Съставът на сплавта при редуктор алуминий е: $Mn - 67,51 \%$; $Fe - 14,49 \%$; $V - 1,87 \%$; $Si - 16,12 \%$; $Ca - 0,00 \%$; $Al - 0,00 \%$, $K - 0,01 \%$, $Mg - 0,00 \%$. Получени са изключително близки стойности между предварително изчислената и реално получената сплав, особено що се отнася до мангана и ванадия. Реализирана е задоволителна степен на извличане на Mn и V в сплавта. Електролумотермичният метод позволява получаването на безвъглеродна сплав.

Съставът на сплавта при редуктор силиций и алуминий е: $Mn - 74,10 \%$; $Fe - 23,03 \%$; $V - 1,95 \%$; $K - 0,01 \%$. Получената сплав се състои от три компонента и следи от калий. Получен е висок добив на сплав и висок процент на извличане на мангана и желязото в сплавта. Относително еднакво спрямо алумотермичния метод е извличането на дефицитния компонент – ванадий.

5. Разработен е материален и топлинен балансов модел за получаване на силикоманганванадиева феросплав от агломерат от оброчишки манганов концентрат и отработен ванадиев катализатор. Изчисленията са направени на база 100 кг агломерат. Изчислено е теоретично количество сплав от 49,94 кг. Основните елементи в сплавта след редукция са: $V - 0,83$ кг (1,66 %); $Fe - 6,31$ кг (12,64 %); $K - 0,93$ кг (1,86 %); $Si - 6,59$ кг

(13,20 %); Ca – 1,86 кг (3,73 %); Mn – 29,78 кг (59,63 %); Al – 0,90 кг (1,80 %); Mg – 0,36 кг (0,72 %) и C – 2,38 кг (4,77 %). За редукция се използва коксов ситнеж с тегло 27,00 кг. Преминалите в шлакова и газова фаза елементи са съответно: 19,56 кг и 49,17 кг. Шлакът се състои предимно от трудно редуцируемите оксиди – SiO_2 , CaO и Al_2O_3 , както и от известно количество MnO . Коефициентите на преминаване на елементите в сплавта и шлаката са взети от специализирана литература. Изчисленият недостиг на топлина е 934475 kJ, а необходимата електроенергия за компенсация на недостига на топлина е 5206 kW.h за 1 тон сплав.

6. За първи път е получено полупромишлено количество силикоманганванадиева феросплав в електродъгова монофазна електропещ по карботермичен безфлюсов и флюсов методи. Съставът на сплавта при безфлюсовия е: Mn – 63,33 %; Fe – 11,33 %; V – 3,43 %; Si – 9,33 %; Ca – 0,67 %; Al – 3,67 % и C – 5,33 %, а при флюсовия - Mn – 66,86 %; Fe – 12,46 %; V – 3,41 %; Si – 7,54 %; Ca – 0,98 %; Al – 3,93 % и C – 4,92 %.

При третият експеримент съдържанието на силиций в сплавта намалява, най-вероятно поради образуването на калциеви силикати при взаимодействието на SiO_2 с Ca от флюсите (металургична вар и калциев флуорид), което води до изтеглянето му в шлакова фаза. В този случай флюсите почти не променят съдържанието ванадий, желязо и алуминий в сплавта, докато калция малко се повишава. Подобрено е извличането на мангана в сплавта спрямо предходните два експеримента. Двете феросплави са навъглеродени с почти еднакво съдържание на въглерод. Редуцирането на ванадиевите съединения и преминаването на ванадия в сплавта и при втория, и при третия експеримент е почти 100 процента.

7. За първи път е получено експериментално количество силикоманганванадиева феросплав в електродъгова монофазна електропещ по електроалумотермичен флюсов метод. Съставът на сплавта е: Mn – 67,09 %; Fe – 16,38 %; V – 2,23 %; Si – 14,26 %. Експериментално преработените 12,50 kg агломерат от 70 % карбонатен манганов концентрат и 30 % отработен ванадиев катализатор с добавка на флюси доведоха съответно до получаване на 4,70 kg сплав. Редуцирането на ванадиевите съединения и преминаването на ванадия в сплавта е 100 процента, което показва висока ефективност на оползотворяване на катализатора.

8. След практическото получаване на сплавите са изчислени следните коефициенти на преминаване на елементите съответно за:

- карботермична преработка на агломерат от отработен ванадиев катализатор и оброчишка манганова руда без употреба на флюси до получаване на силикоманганванадиева феросплав в таманова пещ: в сплавта - $\eta_{\text{V}}^{\text{L}} = 84,01\%$; $\eta_{\text{Fe}}^{\text{L}} = 71,36\%$; $\eta_{\text{K}}^{\text{L}} = 0,20\%$; $\eta_{\text{Si}}^{\text{L}} = 40,71\%$; $\eta_{\text{Ca}}^{\text{L}} = 38,97\%$; $\eta_{\text{Mn}}^{\text{L}} = 55,42\%$; $\eta_{\text{Al}}^{\text{L}} = 29,54\%$; $\eta_{\text{Mg}}^{\text{L}} = 58,95\%$ и в шлаката - $\eta_{\text{RSV}}^{\text{S}} = 15,29\%$; $\eta_{\text{RSFe}}^{\text{S}} = 13,08\%$; $\eta_{\text{RSK}}^{\text{S}} = 10,27\%$; $\eta_{\text{RSi}}^{\text{S}} = 50,04\%$; $\eta_{\text{RSCa}}^{\text{S}} = 60,00\%$; $\eta_{\text{Mn}}^{\text{S}} = 29,99\%$; $\eta_{\text{Al}}^{\text{S}} = 69,77\%$; $\eta_{\text{Mg}}^{\text{S}} = 5,09\%$.

- електроалумотермична преработка на агломерат от отработен ванадиев катализатор и оброчишка манганова руда без употреба на флюси до получаване на силикоманганванадиева феросплав в таманова пещ: в сплавта - $\eta_{\text{V}}^{\text{L}} = 61,60\%$; $\eta_{\text{Fe}}^{\text{L}} = 60,29\%$; $\eta_{\text{Si}}^{\text{L}} = 39,35\%$; $\eta_{\text{Mn}}^{\text{L}} = 45,69\%$ и в шлаката - $\eta_{\text{V}}^{\text{S}} = 27,06\%$; $\eta_{\text{Fe}}^{\text{S}} = 28,98\%$; $\eta_{\text{K}}^{\text{S}} = 10,81\%$; $\eta_{\text{Si}}^{\text{S}} = 51,96\%$; $\eta_{\text{Ca}}^{\text{S}} = 98,93\%$; $\eta_{\text{Mn}}^{\text{S}} = 40,01\%$; $\eta_{\text{Al}}^{\text{S}} = 97,67\%$; $\eta_{\text{Mg}}^{\text{S}} = 59,32\%$.

- електросиликоалумотермична преработка на агломерат от отработен ванадиев катализатор и оброчишка манганова руда без употреба на флюси до получаване на манганванадиева феросплав в таманова пещ: в сплавта - $\eta_{\text{V}}^{\text{L}} = 62,17\%$; $\eta_{\text{Fe}}^{\text{L}} = 92,74\%$; $\eta_{\text{Mn}}^{\text{L}} = 48,54\%$ и в шлаката - $\eta_{\text{V}}^{\text{S}} = 25,88\%$; $\eta_{\text{Fe}}^{\text{S}} = 6,24\%$; $\eta_{\text{K}}^{\text{S}} = 11,89\%$; $\eta_{\text{Si}}^{\text{S}} = 89,97\%$; $\eta_{\text{Ca}}^{\text{S}} = 97,07\%$; $\eta_{\text{Mn}}^{\text{S}} = 35,99\%$; $\eta_{\text{Al}}^{\text{S}} = 99,23\%$; $\eta_{\text{Mg}}^{\text{S}} = 66,10\%$.

- карботермична преработка на агломерат от отработен ванадиев катализатор и оброчишка манганова руда до получаване на силикоманганванадиева феросплав в електродъгова пещ: в сплавта (при обработка на агломерата без употреба на флюси) - $\eta_{\text{V}}^{\text{L}} = 97,17\%$; $\eta_{\text{Fe}}^{\text{L}} = 36,91\%$; $\eta_{\text{K}}^{\text{L}} = 0,00\%$; $\eta_{\text{Si}}^{\text{L}} = 19,54\%$; $\eta_{\text{Ca}}^{\text{L}} = 10,25\%$; $\eta_{\text{Mn}}^{\text{L}} = 38,45\%$; $\eta_{\text{Al}}^{\text{L}} = 67,07\%$; $\eta_{\text{Mg}}^{\text{L}} = 0,00\%$ и в шлаката (при обработка на агломерата без употреба на флюси) - $\eta_{\text{V}}^{\text{S}} = 1,89\%$; $\eta_{\text{Fe}}^{\text{S}} = 61,91\%$.

%; $\eta^S_K = 8,62$ %; $\eta^S_{Si} = 69,78$ %; $\eta^S_{Ca} = 93,42$ %; $\eta^S_{Mn} = 45,99$ %; $\eta^S_{Al} = 30,49$ %; $\eta^S_{Mg} = 55,56$ %; в сплавта (при обработка на агломерата с употреба на флюси) – $\eta^L_V = 98,11$ %; $\eta^L_{Fe} = 45,24$ %; $\eta^L_K = 0,00$ %; $\eta^L_{Si} = 16,05$ %; $\eta^L_{Ca} = 6,37$ %; $\eta^L_{Mn} = 39,42$ %; $\eta^L_{Al} = 73,17$ %; $\eta^L_{Mg} = 0,00$ % и в шлаката (при обработка на агломерата с употреба на флюси) – $\eta^S_V = 0,94$ %; $\eta^S_{Fe} = 53,57$ %; $\eta^S_K = 8,62$ %; $\eta^S_{Si} = 83,74$ %; $\eta^S_{Ca} = 93,42$ %; $\eta^S_{Mn} = 43,09$ %; $\eta^S_{Al} = 24,39$ %; $\eta^S_{Mg} = 69,44$ %; в сплавта (при обработка на агломерат само от оброчишки манганов концентрат с употреба на флюси) – $\eta^L_V = 0,00$ %; $\eta^L_{Fe} = 90,66$ %; $\eta^L_K = 0,00$ %; $\eta^L_{Si} = 11,51$ %; $\eta^L_{Ca} = 2,42$ %; $\eta^L_{Mn} = 38,69$ %; $\eta^L_{Al} = 59,41$ %; $\eta^L_{Mg} = 0,00$ % и в шлаката (при обработка на агломерат само от оброчишки манганов концентрат с употреба на флюси) – $\eta^S_V = 0,00$ %; $\eta^S_{Fe} = 9,62$ %; $\eta^S_K = 0,00$ %; $\eta^S_{Si} = 44,60$ %; $\eta^S_{Ca} = 60,39$ %; $\eta^S_{Mn} = 45,03$ %; $\eta^S_{Al} = 39,60$ %; $\eta^S_{Mg} = 55,56$ %.

- електроалумотермична преработка на агломерат от отработен ванадиев катализатор и оброчишка манганова руда с употреба на флюси до получаване на силикоманганванадиева феросплав в електродъгова пещ: в сплавта – $\eta^L_V = 99,06$ %; $\eta^L_{Fe} = 91,67$ %; $\eta^L_{Si} = 46,76$ %; $\eta^L_{Mn} = 60,87$ % и в шлаката – $\eta^S_V = 0,00$ %; $\eta^S_{Fe} = 7,02$ %; $\eta^S_K = 15,90$ %; $\eta^S_{Si} = 48,01$ %; $\eta^S_{Ca} = 97,88$ %; $\eta^S_{Mn} = 23,00$ %; $\eta^S_{Al} = 98,78$ %; $\eta^S_{Mg} = 63,89$ %.

НАУЧНИ ПРИНОСИ

- Чрез софтуерно усъвършенстване на моделираща агломерационна програма са изчислени различни варианти на агломерационна шихта съдържаща смес от отработен ванадиев катализатор, оброчишки манганов концентрат и коксов ситнеж, като за по нататъшна полупромишлена преработка до агломерат е направен избор на вариант с достатъчно количество на MnO, максимално съдържание на V₂O₅, и оптимално на SiO₂, Al₂O₃, CaO и MgO.

- Разработена е технология за получаване на агломерат от карбонатен манганов концентрат и отработен ванадиев катализатор.

- Създаден е материален и топлинен балансов модел за получаване на силикоманганванадиева феросплав от агломерат от оброчишки манганов концентрат и отработен ванадиев катализатор.

- Експериментално са определени коефициентите на преминаване на елементите от агломерата в сплавта, шлаката и газовата фаза за три експеримента в таманова пещ и четири в електродъгова пещ.

НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

- За първи път е извършена съвместна агломерация на отработен ванадиев катализатор и карбонатен манганов концентрат в лабораторна агломерационна чаша при отношения 20/80, 30/70 и 40/60 тегловни процента.

- За първи път от агломерат, съдържащ ванадиев катализатор и манганов концентрат е получена силикоманганванадиева феросплав в таманова пещ по карботермичен и електроалумотермичен метод, и манганванадиева феросплав по електросиликоалумотермичен метод.

- За първи път е получено експериментално количество Si-Mn-V феросплав в полупромишлена електродъгова монофазна електропещ по карботермичен и електроалумотермичен метод.

- Създадената полупромишлена сплав съдържа елементи с откислителни и легиращи качества. Този факт открива реални възможности за приложението ѝ при получаване на различни марки стомана.

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. П. Петров, М. Маринов, „Моделиране получаването на агломерат от оброчишки концентрат и ванадиев катализатор чрез програма “AGLOPRICE”, Втора научна постерна сесия за студенти, докторанти, млади преподаватели и учени, ХТМУ, София, V. 2005. *(постер)*
2. П. Петров, М. Маринов, “Получаване на агломерат от манганов концентрат и ванадиев катализатор в лабораторна аглочаша”, Научна сесия – Развитие – бъдеще, перспективи и иновации в науката – организирана от Младежки алианс за устойчиво развитие в химията и металургията и Национална студентска конфедерация, София, VI. 2005. *(доклад)*
3. М. Marinov, P. Petrov, R. Paunova, “Balance modeling of a non-standard agglomeration process”, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 41, 2, VI. 2006, 171–174. *(статия)*
4. М. Marinov, P. Petrov, “One possibility for a complex thermal processing of an agglomerate from obrochiste’s manganese concentrate and waste vanadium catalyst”, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 41, 3, IX. 2006, 355–360. *(статия)*